

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004年5月27日 (27.05.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/044929 A1

- (51) 国際特許分類: H01B 12/06,
13/00, C01G 3/00, H01L 39/24
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/014178
- (22) 国際出願日: 2003年11月7日 (07.11.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2002-325812 2002年11月8日 (08.11.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 財団法人国際超電導産業技術研究センター (INTERNATIONAL SUPERCONDUCTIVITY TECHNOLOGY CENTER, THE JURIDICAL FOUNDATION) [JP/JP]; 〒105-0004 東京都港区新橋5丁目34番3号 栄進開発ビル6階 Tokyo (JP). 旭電化工業株式会社 (ASAHI DENKA CO., LTD.) [JP/JP]; 〒116-8553 東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 Tokyo (JP). 昭和電線電纜株式会社 (SHOWA ELECTRIC WIRE & CABLE CO., LTD.) [JP/JP]; 〒210-0843 神奈川県川崎市川崎区小田栄2丁目1番1号 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 本庄 哲吏 (HONJO, Tetsuji) [JP/JP]; 〒135-0062 東京都江東区東雲1丁目10番13号 財団法人国際超電導産業技術研究センター 超電導工学研究所内 Tokyo (JP). 徳

永 義孝 (TOKUNAGA, Yoshitaka) [JP/JP]; 〒135-0062 東京都江東区東雲1丁目10番13号 財団法人国際超電導産業技術研究センター 超電導工学研究所内 Tokyo (JP). 和泉 輝郎 (IZUMI, Teruo) [JP/JP]; 〒135-0062 東京都江東区東雲1丁目10番13号 財団法人国際超電導産業技術研究センター 超電導工学研究所内 Tokyo (JP). 塩原 融 (SHIOHARA, Yuh) [JP/JP]; 〒135-0062 東京都江東区東雲1丁目10番13号 財団法人国際超電導産業技術研究センター 超電導工学研究所内 Tokyo (JP). 後藤 智誉 (GOTO, Tomotaka) [JP/JP]; 〒116-8553 東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭電化工業株式会社内 Tokyo (JP). 芳仲 篤也 (YOSHINAKA, Atsuya) [JP/JP]; 〒116-8553 東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭電化工業株式会社内 Tokyo (JP). 矢島 明政 (YAJIMA, Akimasa) [JP/JP]; 〒116-8553 東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭電化工業株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 守谷 一雄 (MORIYA, Kazuo); 〒103-0023 東京都中央区日本橋本町3丁目1番13号 ロッツ和興ビル 守谷・渡部内外特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

[続葉有]

(54) Title: COMPOSITION FOR THICK OXIDE SUPERCONDUCTOR FILM AND OXIDE SUPERCONDUCTOR IN FORM OF THICK FILM TAPE

(54) 発明の名称: 酸化物超電導厚膜用組成物及び厚膜テープ状酸化物超電導体

(57) Abstract: A composition for a thick oxide superconductor film, which comprises a copper salt of a branched saturated aliphatic carboxylic acid having six or more carbon atoms and/or a copper salt of an alicyclic carboxylic acid having six or more carbon atoms; and an oxide superconductor in the form of a thick film tape which is formed by using said composition for a thick oxide superconductor film with uniformity at a high speed. The composition is suitable for the production of a thick copper-based oxide superconductor film by the MOD method and allows the film formation with uniformity at a high speed.

(57) 要約:

MOD法による銅系酸化物超電導厚膜の製造に適した、高速で均一な成膜が可能な、炭素原子数6以上の分岐飽和脂肪族カルボン酸の銅塩及び/又は炭素原子数6以上の脂環族カルボン酸の銅塩を含有する酸化物超電導厚膜用組成物、及び該酸化物超電導厚膜用組成物を用いて高速で均一に成膜した厚膜テープ状酸化物超電導体を提供する。



- 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

酸化物超電導厚膜用組成物及び厚膜テープ状酸化物超電導体

5 技術分野

本発明は、前駆体を加熱及び／又は焼成することで基板上にセラミックスを形成する湿式成膜法（以下、MOD法と記載することもある）による酸化物超電導厚膜の製造に用いられる組成物、及び該組成物を用いた厚膜テープ状酸化物超電導体に関し、詳しくは、高速で均一に成膜することができる酸化物超電導厚膜用組成物、及び高速で均一に成膜された厚膜テープ状酸化物超電導体に関する。

背景技術

酸化物超電導体は、その臨界温度（ T_c ）が液体窒素温度を超えることから、線材及びデバイス等への応用が期待されており、種々の研究が鋭意進められている。

特に、酸化物超電導体を線材に適用するためには、臨界電流密度（ J_c ）が高く、且つ長尺の酸化物超電導体を製造する必要がある。一方、長尺のテープ状酸化物超電導体を得るためには、強度及び可撓性の観点から、金属テープ上に酸化物超電導体を形成する必要がある。

また、酸化物超電導体は、結晶学的に異方性を有するため、 J_c の向上のためには配向した基板上に酸化物超電導体をエピタキシャル成長させる成膜プロセスの確立が必要である。

テープ状のRE系酸化物超電導体、即ち、 $RE_{1-x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$ （ここで、REは、Y、Nd、Sm、Gd、Eu、Yb、Pr及びHoからなる群から選択された少なくとも1種以上の元素を示し、 x は、 $0 \leq x \leq 0.4$ の数を示し、 y は、 $6.5 \leq y \leq 7.0$ の数を示す。以下同じ。）系酸化物超電導体の製造方法としては、MOD法が知られている。

このMOD法（Metal Organic Deposition Processes：有機酸塩堆積法）は、金属有機酸塩を熱分解させるもので、金属成分を含有した有機化合物を均一に溶

解した溶液を基板上に塗布した後、これを加熱して熱分解させることにより基板上に厚膜を形成する方法であり、非真空プロセスで高い J_c が得られる他、低コストで高速成膜が可能であるため、テープ状酸化物超電導線材の製造に適するという利点を有する。

- 5 MOD法においては、出発原料である金属有機酸塩を熱分解させると、通常アルカリ土類金属（Ba等）の炭酸塩が生成されるが、この炭酸塩を経由する固相反応による酸化物超電導体の形成には、 800°C 以上の高温熱処理を必要とする。また、厚膜化に伴う J_c の低下が大きな問題となっている。

- 上記の問題に対して、フッ素を含む有機酸塩（例えば、TFA塩：トリフルオロ酢酸塩）を出発原料とし、水蒸気雰囲気中での熱処理及び水蒸気分圧の制御により、RE（123）超電導体（RE：Ba：Cu＝1：2：3、以下同じ。）を形成する方法が、近年精力的に行われている（例えば、特許文献1参照）。このTFA塩を出発原料とする方法によれば、水蒸気とフッ素を含むアモルファス前駆体との反応により基板からRE（123）超電導体をエピタキシャル成長させることができる。具体的には、原料溶液を基板に塗布後、有機分を分解させるために 400°C 以下で熱処理する仮焼工程を経て、 750°C で結晶化熱処理することにより超電導膜を生成させる。本プロセスにおける熱処理の特徴として、膜中のフッ素と水蒸気とを反応させることにより、HFガスが発生することが挙げられる。特に、仮焼工程において、トリフルオロ酢酸銅がCuOに分解することにより、多量のHFガスが発生する。このため、急激な分解反応による膜中のクラック等を防止するために、仮焼工程中の昇温速度を $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以下に抑える必要がある。また、TFA塩の溶解度を考慮すると、溶媒としては、揮発性の高いメタノールを選択しなければならない。従って、室温においても原料溶液の経時変化が激しく、濃度が濃くなるとともに粘性が上がってしまう。
- 25 このように、トリフルオロ酢酸金属塩は、メタノール等の低沸点溶媒にしか溶解せず、そのため、基板への原料溶液の塗布作業中に溶媒が蒸発してしまい、均一な塗布ができず、得られる酸化物超電導厚膜の均一性も低いものであった。また、本焼成前の仮焼工程に長時間を要するため、高速成膜も困難なものであった。
- 従って、本発明の目的は、MOD法による銅系酸化物超電導厚膜の製造に適し

た、高速で均一な成膜が可能な酸化物超電導厚膜用組成物、及び該酸化物超電導厚膜用組成物を用いて高速で均一に成膜した厚膜テープ状酸化物超電導体を提供することにある。

【特許文献 1】

5 米国特許第 5 2 3 1 0 7 4 号明細書

発明の開示

本発明者等は、従来から用いられているトリフルオロ酢酸銅の代わりに、炭素原子数 6 以上の分岐飽和脂肪族カルボン酸の銅塩及び／又は炭素原子数 6 以上の脂環族カルボン酸の銅塩を用いることにより、仮焼工程における昇温速度を 2℃ /min 以上に設定することができることを知見した。

本発明は、上記知見に基づきなされたものであり、炭素原子数 6 以上の分岐飽和脂肪族カルボン酸の銅塩及び／又は炭素原子数 6 以上の脂環族カルボン酸の銅塩を含有することを特徴とする酸化物超電導厚膜用組成物を提供するものである。

15 また、本発明は、沸点 80℃以上の有機溶剤を溶媒として含有する上記酸化物超電導厚膜用組成物を提供するものである。室温における蒸気圧が低い、沸点 80℃以上の有機溶剤を溶媒として用いることにより、大気中に長時間放置してもその濃度変化が小さく、膜厚の均一な厚膜テープ状酸化物超電導体を作製することができる。

20 また、本発明は、基板上に、上記酸化物超電導厚膜用組成物を塗布した後、仮焼熱処理を施して得られる酸化物超電導前駆体に結晶化熱処理を施して、上記基板上に酸化物超電導厚膜が形成されてなることを特徴とする厚膜テープ状酸化物超電導体を提供するものである。

以下、本発明を詳細に説明する。

25 本発明の酸化物超電導厚膜用組成物は、従来この種の組成物に用いられてきた低沸点溶媒を用いずとも、比較的高沸点の有機溶剤に良好に溶解可能なものであり、炭素原子数 6 以上の分岐飽和脂肪族カルボン酸の銅塩及び／又は炭素原子数 6 以上の脂環族カルボン酸の銅塩を必須成分とするものである。

これらの銅塩は、それ自身が比較的高沸点の有機溶媒に易溶性であるだけでな

く、これら銅塩以外の成分を比較的高沸点の有機溶媒に溶解させることができる効果を有する。

これらの銅塩を構成する、分岐飽和脂肪族カルボン酸及び／又は脂環族カルボン酸は、炭素原子数が6以上であり、好ましくは8以上である。炭素原子数が少なすぎると、これらの銅塩以外の成分を高沸点溶媒に溶解させる効果を得難くなってしまう。

これらのカルボン酸の炭素原子数の上限は、特に制限されるものではないが、極端に多すぎると銅塩自体が溶媒に溶けにくくなるので、好ましくは16以下、より好ましくは12以下である。

10 炭素原子数6以上の分岐飽和脂肪族カルボン酸の銅塩及び／又は炭素原子数6以上の脂環族カルボン酸の銅塩は、ネオデカン酸銅、イソノナン酸銅、2-エチルヘキサン酸銅及びナフテン酸銅からなる群から選ばれる1種以上であることが最も好ましい。

15 本発明の酸化物超電導厚膜用組成物は、上記の特定の銅塩を銅前駆体化合物として含有する、銅系酸化物超電導厚膜用組成物であり、銅以外の前駆体化合物として、従来公知の化合物を任意に含有することができる。本発明の酸化物超電導厚膜用組成物における上記銅塩の含有量は、10～60重量%、特に20～45重量%が好ましい。

20 例えば、Y-Ba-Cu系の酸化物超電導厚膜用組成物とする場合、イットリウム前駆体化合物及びバリウム前駆体化合物を、上記銅塩とともに本発明の酸化物超電導厚膜用組成物に含有させることができる。

上記イットリウム前駆体化合物としては、特に制限されるものではなく、公知のイットリウム前駆体化合物を用いることができるが、成膜性の観点から、トリフルオロ酢酸イットリウムが好ましい。

25 また、上記イットリウム前駆体化合物としては、炭素原子数6以上の分岐飽和脂肪族カルボン酸のイットリウム塩、炭素原子数6以上の脂環族カルボン酸のイットリウム塩も好ましい。これらのイットリウム塩を構成する、炭素原子数6以上の分岐飽和脂肪族カルボン酸、炭素原子数6以上の脂環族カルボン酸は、上記銅塩を構成するものと同様のものである。

上記バリウム前駆体化合物としては、特に制限されるものではなく、公知のバリウム前駆体化合物を用いることができるが、成膜性の観点から、トリフルオロ酢酸バリウムが好ましい。

5 本発明の酸化物超電導厚膜用組成物におけるこれらのイットリウム前駆体化合物、バリウム前駆体化合物、及び銅前駆体化合物としての上記銅塩の含有量は、特に制限されるものではなく、各金属成分の比が従来公知の酸化物超電導厚膜用組成物と同様の比となるようにすればよいが、例えば、イットリウム：バリウム：銅＝１：１．８～２．２：２．４～３．６（モル比）となるようにするのが好ましい。

10 本発明の酸化物超電導厚膜用組成物は、これらの前駆体化合物を溶解させる有機溶剤を溶媒として含有することが好ましい。該有機溶剤としては、これらの前駆体化合物が溶解するものであれば特に制限されるものではないが、例えば、２－オクタノン、３－ペンタノン、３－ヘプタノン、４－ヘプタノン、４－メチル－２－ペンタノン、２，６－ジメチル－４－ヘプタノン、１－ペンタノール等が
15 挙げられる。これらの有機溶剤の中でも、沸点８０℃以上の有機溶剤が好ましく、２－オクタノンが特に好ましい。

低沸点溶媒を使用すると、酸化物超電導厚膜用組成物を用いて、後述の厚膜テープ状酸化物超電導体を製造する際に、基板に酸化物超電導厚膜用組成物を塗布する工程中に低沸点溶媒が蒸発し、酸化物超電導厚膜用組成物の濃度が変化（濃縮）してしまうことから、均一な塗布が難しくなりやすいが、沸点８０℃以上の有機溶剤を溶媒として用いることにより、均一な塗布を行なうことができる。

20 本発明の酸化物超電導厚膜用組成物における上記有機溶媒の含有量は、２５～８０重量%、特に３５～６０重量%とするのが好ましい。

本発明の酸化物超電導厚膜用組成物は、さらに、必要に応じて、増粘剤、安定剤、界面活性剤、分散剤等の任意成分を含有してもよい。尚、これらの任意成分の含有量は、本発明の酸化物超電導厚膜用組成物中において、１０重量%以下とするのが好ましい。

次に、上述した本発明の酸化物超電導厚膜用組成物から得られる本発明の厚膜テープ状酸化物超電導体について、その製造態様とともに説明する。

本発明の厚膜テープ状酸化物超電導体の製造においては、先ず、基板上に、上述した本発明の酸化物超電導厚膜用組成物を塗布する。

上記基板としては、特に制限されるものではなく、酸化物超電導厚膜を湿式法にて形成させることができる公知の基板から適宜選択することができ、例えば、

5 金属テープ、中間層を設けた金属テープ等が挙げられる。

上記基板としては、単結晶基板及び多結晶基板のいずれも用いることができる。上記単結晶基板としては、 LaAlO_3 (100) 単結晶基板 (LAO単結晶基板) 等が挙げられ、一方、多結晶基板としては、配向性Ni基板やIBAD (Ion Beam Assisted Deposition) 法を用いた複合基板等が挙げられる。

10 上記基板への本発明の酸化物超電導厚膜用組成物の塗布方法は、特に制限されるものではなく、酸化物超電導厚膜を湿式法により形成する際に従来採用されている公知の塗布方法から適宜選択することができ、例えば、ディップ法、刷毛塗り法等が挙げられる。

次に、このようにして、基板上に本発明の酸化物超電導厚膜用組成物を塗布したものに、仮焼熱処理を施して、酸化物超電導前駆体を得る。この仮焼熱処理における好ましい条件を以下に詳述する。

上記仮焼熱処理においては、昇温速度を大きくすることが可能であり、そうすることにより、高速で本発明の厚膜テープ状酸化物超電導体を成膜することができる。該昇温速度は、 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 以上、特に $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 以上が好ましく、その上限は、成膜が可能であれば特に制限されるものではないが、通常 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 程度である。

また、上記仮焼熱処理においては、基板の移動速度と温度勾配との積を大きくすることが可能であり、そうすることにより、小型の電気炉で本発明の厚膜テープ状酸化物超電導体を成膜することができる。基板の移動速度と温度勾配との積は、 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 以上、特に $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 以上が好ましく、その上限は、成膜が可能であれば特に制限されるものではないが、通常 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 程度である。

また、上記仮焼熱処理は、 250°C 以上、特に $300\sim 500^\circ\text{C}$ の温度範囲において、水蒸気分圧が2.1vol%以下、特に0.1~1.0vol%の雰囲気中で施されることが好ましい。

次に、このように仮焼熱処理して得られた酸化物超電導前駆体に結晶化熱処理を施すことにより、基体上に酸化物超電導厚膜が形成された本発明の厚膜テープ状酸化物超電導体が得られる。この結晶化熱処理は、常法に従って行えばよいが、例えば、熱処理温度は725～775℃の範囲で、水蒸気分圧が2.1～20 v
5 o 1 %の雰囲気中で施されることが好ましい。

このようにして得られた本発明の厚膜テープ状酸化物超電導体、特に、沸点80℃以上の有機溶剤を含有する本発明の酸化物超電導厚膜用組成物を用いた本発明の厚膜テープ状酸化物超電導体は、均一な膜厚の酸化物超電導厚膜を有するものである。上記酸化物超電導厚膜における最大膜厚部分と最小膜厚部分との厚みの
10 の差は、1 μm以下、特に0.5 μm以下が好ましい。

また、本発明の厚膜テープ状酸化物超電導体は、沸点が80℃以上の有機溶剤を用いることにより、均一な膜厚を有するものであり、上記の結晶化熱処理を施すことにより、臨界電流密度の変化量を小さく抑えることが可能である。その臨界電流密度の変化量は、±0.5 MA/cm²の範囲内であることが好ましい。

15 また、本発明の厚膜テープ状酸化物超電導体において、基体上に形成される酸化物超電導厚膜は、 $RE_{1-x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$ からなることが好ましい。

本発明の厚膜テープ状酸化物超電導体の用途としては、線材、デバイス、或いは、電力ケーブル、変圧器、限流器等の電力機器等が挙げられる。

以下に実施例を挙げ、さらに本発明を説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。
20

〔実施例1〕

(トリフルオロ酢酸イットリウム三水和物の製造)

1 リットルの反応フラスコに、水75 g及びトリフルオロ酢酸132 gを仕込み、攪拌しながら、三酸化ニイットリウム39.66 gを加えた。発熱終了後2
25 時間還流させた後、不溶物を濾別して得られた溶液に、メタノールを10 g加え、70℃に加温し、系内を徐々に減圧して濃縮、乾固させた。乾固後、窒素を導入しながら系内を常圧に戻し、得られた固体を窒素気流下で取り出し、結晶を315 g (収率92.9%) 得た。得られた結晶について、IR分析、イットリウム含有量分析 (500℃で加熱分解し、三フッ化物として秤量)、及び空気中での

示差熱分析を行った。これらの分析の結果、得られた結晶は、目的物であるトリフルオロ酢酸イットリウム三水和物と同定した。分析結果を以下に示す。

<分析結果>

・ I R 分析：吸収ピーク (cm^{-1})

5 3 6 6 4、3 4 2 4、1 7 1 6、1 6 6 6、1 6 2 5、1 4 8 4、1 4 6 7、1 4 5 7、1 2 1 8、1 1 5 1、8 6 5、8 4 2、8 0 0、7 5 9、7 3 2、6 7 8

・ イットリウム含有量分析：18.5質量% (理論値18.45質量%)

・ 示差熱分析 (30℃ 10℃/min 600℃)

10 30℃ (−0.0% : 三水和物)、117℃ (−7.5% : 一水和物)、155℃ (−11.4% : 無水物)、310℃ (−73.2% : 三フッ化イットリウム)

(トリフルオロ酢酸バリウム一水和物の製造)

1 リットルの反応フラスコに、水260g及び水酸化バリウム八水和物315gを仕込み、攪拌しながら、トリフルオロ酢酸240gを40℃以下で滴下した。25℃で2時間反応させた後、不溶物を濾別して得られた溶液に、メタノールを20g加え、70℃に加温し、系内を徐々に減圧して濃縮、乾固させた。乾固後、窒素を導入しながら系内を常圧に戻し、得られた固体を窒素気流下で取り出し、結晶を367g (収率96.2%) 得た。得られた結晶について、I R 分析、バリウム含有量分析 (硫酸水加熱分解法)、及び空気中で400℃で加熱後の残留物の組成分析 (X線回折) を行った。これらの分析の結果、得られた結晶は、目的物であるトリフルオロ酢酸バリウム一水和物と同定した。分析結果を以下に示す。

<分析結果>

25 ・ I R 分析：吸収ピーク (cm^{-1})

3 6 6 7、3 4 3 2、1 6 7 3、1 4 5 4、1 2 1 3、1 1 4 5、8 5 0、8 0 2、7 5 9、7 2 7、6 7 8

・ バリウム含有量分析：36.3質量% (理論値36.01質量%)

・ 400℃で加熱後の組成分析：BaF₂

(ネオデカン酸銅の製造)

- 3 リットルの反応フラスコに、水酸化銅 293 g 及びイソプロパノール 938 g を仕込み、攪拌しながらネオデカン酸 1137 g を加えた。2 時間加熱還流させた後、系内を徐々に減圧してイソプロパノール及び水を留去した。その溶液に
- 5 トルエン 1294 g を加え、不溶物を濾別した。得られた溶液を再び徐々に減圧してトルエン及び水を留去し、濃縮して粘性液体を得た。濃縮後、窒素を導入しながら系内を常圧に戻し、得られた粘性液体を窒素気流下で取り出し、液体 1028 g (収率 85.2%) を得た。得られた液体について、IR 分析、銅含有量分析 (800°C で加熱分解し、酸化銅として秤量)、及び加熱後の残留物の組成
- 10 分析 (X 線回折) を行った。これらの分析の結果、得られた液体は、目的物であるネオデカン酸銅と同定した。分析結果を以下に示す。

<分析結果>

- ・ IR 分析 : 吸収ピーク (cm^{-1})
3617、3448、3153、2964、2873、1697、1600、1
- 15 535、1465、1411、1376、1299、1234、1174、1004、786、653、484
- ・ 銅含有量分析 : 15.35 質量% (理論値 15.66 質量%)
- ・ 800°C で加熱後の組成分析 : CuO

(酸化物超電導厚膜用組成物の調製)

- 20 得られたトリフルオロ酢酸イットリウム三水和物 1.7 g、トリフルオロ酢酸バリウム一水和物 2.9 g、及びネオデカン酸銅 4.9 g (金属原子モル比で $\text{Y} : \text{Ba} : \text{Cu} = 1 : 2 : 3.05$) を混合して、9.2 g の 2-オクタノン (28°C) に加えて攪拌したところ、均一に溶解した。この前駆体溶液を組成物 1 とした。

- 25 (厚膜テープ状酸化物超電導体の成膜)

基板としては、ハステロイ / $\text{Zr}_2\text{Gd}_2\text{O}_7$ / CeO_2 からなる IBAD 複合基板を用いた。この IBAD 複合基板は、長さ 10 m、幅 10 mm、厚さ 0.1 mm のハステロイテープ上に、IBAD 法を用いて室温下で $\text{Zr}_2\text{Gd}_2\text{O}_7$ の第 1 中間層を 1 μm の厚さに成膜し、この上にスパッタ法を用いて CeO_2 の第 2 中間

層を厚さ $0.5 \mu\text{m}$ に成膜して作製した。

- この I B A D 複合基板に上記組成物 1 をディップコート法により塗布した後、水蒸気分圧 $2.1 \text{ vol} \%$ 、酸素分圧 $97.9 \text{ vol} \%$ の雰囲気下で、 $0.2 \sim 5^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇温速度（表 1～3 参照）において 500°C まで仮焼きした後、
- 5 酸素分圧 100% の雰囲気下で炉冷した。次いで、同様の方法により塗布及び仮焼きを繰り返し（回数については表 1～3 参照）、Y-Ba-Cu 前駆体を得た。その後、水蒸気分圧 $6.3 \text{ vol} \%$ 、酸素分圧 $93.7 \text{ vol} \%$ の雰囲気下で、 $25^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇温速度において該前駆体を加熱し、基板温度 750°C で 1～3 時間焼成した後、炉内雰囲気を乾燥ガスに切替えて 10 分間保持した後、炉冷
- 10 し、厚膜テープ状酸化物超電導体を得た。1 回の塗布で得られる膜厚は $0.3 \mu\text{m}$ であった。

得られた厚膜テープ状酸化物超電導体上の酸化物超電導厚膜に、銀を蒸着して電極を形成し、酸素雰囲気中 450°C で 1 時間熱処理を施した。

- 仮焼きにおける昇温速度を $0.2^\circ\text{C}/\text{min}$ とし、且つ塗布及び仮焼きの回数を
- 15 を 1 回又は 3 回として得られた厚膜テープ状酸化物超電導体（実施例 1-1、1-2）それぞれから 10 cm 長試料を作製し、該試料の液体窒素中における J_c 及び I_c （臨界電流）を測定した。これらの測定結果を表 1 に示す。

- 仮焼きにおける昇温速度を $5^\circ\text{C}/\text{min}$ とし、且つ塗布及び仮焼きの回数を 3 回として得られた厚膜テープ状酸化物超電導体（実施例 1-3）から 10 cm 長
- 20 試料を作製し、該試料の液体窒素中における J_c 及び I_c を測定した。これらの測定結果を、実施例 1-2 において得られた厚膜テープ状酸化物超電導体の測定結果とともに表 2 に示す。

- さらに、実施例 1-2 において得られた厚膜テープ状酸化物超電導体（ 10 m 長試料）について、最大膜厚及び最小膜厚並びに最大 I_c 及び最小 I_c を測定し、
- 25 長手方向の均一性を調べた。これらの測定結果を表 3 に示す。

〔比較例 1〕

Y : Ba : Cu のモル比が $1 : 2 : 3.05$ となるように、各金属の T F A 塩をメタノールに溶解し、溶液濃度を Y 換算で $0.25 \text{ mol}/\text{リットル}$ に調整して比較組成物を作製した。原料溶液として組成物 1 に代えて該比較組成物を用い

た以外は、実施例 1-1～1-3 それぞれと同様にして、酸化物超電導体（比較例 1-1～1-3）を作製し、且つ各種特性の測定を行った。測定結果を表 1～3 に示す。

【表 1】

	実施例 1-1	実施例 1-2	比較例 1-1	比較例 1-2
膜厚 (μm)	0.3	0.9	0.3	0.9
塗布回数	1	3	1	3
昇温速度 ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	0.2	0.2	0.2	0.2
J_c (MA/cm^2)	5.2	3.5	5.3	3.7
I_c (A)	156	315	159	333

5 【表 2】

	実施例 1-2	実施例 1-3	比較例 1-2	比較例 1-3
膜厚 (μm)	0.9	0.9	0.9	0.9
塗布回数	3	3	3	3
昇温速度 ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	0.2	5	0.2	5
J_c (MA/cm^2)	3.5	3.6	3.7	0.2
I_c (A)	315	324	333	18

【表 3】

	実施例 1-2	比較例 1-2
塗布回数	3	3
最小膜厚 (μm)	0.81	0.83
最大膜厚 (μm)	0.99	2.0
最小 I_c (A)	280	25
最大 I_c (A)	347	333

- 表 1 の結果より明らかなように、本発明の酸化物超電導厚膜用組成物を用いて作製した本発明の厚膜テープ状酸化物超電導体（実施例 1-1、1-2）は、従来の酸化物超電導厚膜用組成物を用いて作製した厚膜テープ状酸化物超電導体（比較例 1-1、1-2）とほぼ同等の特性が得られた。しかし、本発明の酸化物超電導厚膜用組成物（組成物 1）は、基板への塗布工程中に溶媒が蒸発することがなく、均一に塗布することができたが、従来の酸化物超電導厚膜用組成物（比較組成物）は、塗布工程中にメタノールが揮発し、均一に塗布することがで
- 10

きなかった。

また、表 2 の結果より明らかなように、本発明の厚膜テープ状酸化物超電導体（実施例 1 - 3）は、速い昇温速度において作製された場合でも J_c 及び I_c の低下が見られず、短時間での仮焼が可能であった。これに対し、従来の酸化物超電導厚膜用組成物を用い、速い昇温速度において作製された厚膜テープ状酸化物超電導体（比較例 1 - 3）は、 J_c 及び I_c が著しく低下した。

さらに、表 3 の結果より、本発明の厚膜テープ状酸化物超電導体（実施例 1 - 2）は、長さ 10 m に対して、その膜厚及び I_c 値のばらつきが $\pm 10\%$ 以内であることが確認された。これに対し、従来の酸化物超電導厚膜用組成物を用いて作製した厚膜テープ状酸化物超電導体（比較例 1 - 2）では、塗布工程中に原料溶液中のメタノールが揮発することにより、原料溶液の濃化が認められ、そのため、線材としての厚膜テープ状酸化物超電導体の膜厚のばらつきが大きく、厚い部分では仮焼工程中にクラックが発生し、 J_c の大幅な低下が見られた。

このように、高沸点溶媒を使用した本発明の酸化物超電導厚膜用組成物は、濃度の経時変化が無く、均一な線材を高速で作製できることが判った。

〔実施例 2〕

（2-エチルヘキサン酸銅の製造）

2 リットルの反応フラスコに、水酸化銅 112 g 及びエタノール 688 g を仕込み、攪拌しながら 2-エチルヘキサン酸 341 g を加えた。80℃で 4 時間加熱還流させた後、水 120 g を加えて、さらに 1 時間加熱還流した。還流後、系内を徐々に減圧してエタノール及び水を留去し、固体を得た。得られた固体にエタノール 400 g を加え、不溶物を濾別した。得られた溶液を再び徐々に減圧して濃縮、乾固させた。乾固後、窒素を導入しながら系内を常圧に戻し、得られた固体を窒素気流下で取り出し、結晶 302 g（収率 75.1%）を得た。得られた結晶について、IR 分析、銅含有量分析（800℃で加熱分解し、酸化銅として秤量）、及び加熱後の残留物の組成分析（X線回折）を行った。これらの分析の結果、得られた結晶は、目的物である 2-エチルヘキサン酸銅と同定した。分析結果を以下に示す。

<分析結果>

・ I R分析：吸収ピーク (cm^{-1})

3 4 4 6、2 9 5 8、2 9 3 5、2 8 7 3、1 5 9 4、1 5 1 7、1 4 5 7、1
4 2 1、1 3 7 8、1 3 2 2、1 2 3 6、1 1 0 6、8 0 8、
7 6 1、7 3 2、6 9 2、6 0 1、4 5 7

5 ・銅含有量分析：1 8 . 2 7 質量% (理論値 1 8 . 1 6 質量%)

・ 8 0 0 °Cで加熱後の組成分析：C u O

(酸化銅超電導厚膜用組成物の調製及び厚膜テープ状酸化銅超電導体の成膜)

ネオデカン酸銅 4 . 9 g に代えて、得られた 2 -エチルヘキサン酸銅 6 . 7 g
を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、前駆体溶液 (組成物 2) を得た。

10 組成物 1 に代えて、上記組成物 2 を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、厚
膜テープ状酸化銅超電導体を作製し、且つ各種特性を測定したところ、実施例 1
と同様の良好な結果が得られた。

[実施例 3]

(イソノナン酸銅の製造)

15 3 0 0 ミリリットルの反応フラスコに、水酸化銅 1 5 g、水 1 0 0 g 及びイソ
プロパノール 8 0 g を仕込み、攪拌しながらイソノナン酸 5 0 g を加えた。5
0 °Cで1時間攪拌した後、系内を徐々に減圧してイソプロパノール及び水を留去
した。その溶液へトルエン 4 3 g を加え、得られた溶液を再び徐々に減圧してト
ルエン及び水を留去し、濃縮して固体を得た。得られた固体に再びトルエン 1 3
20 0 g 加え、不溶物を濾別して得られた溶液を、再び徐々に減圧して濃縮、乾固さ
せた。乾固後、窒素を導入しながら系内を常圧に戻し、得られた固体を窒素気流
下で取り出し、結晶 4 4 g (収率 7 7 . 6 %) を得た。得られた結晶について、
I R分析、銅含有量分析 (8 0 0 °Cで加熱分解し、酸化銅として秤量)、及び加
熱後の残留物の組成分析 (X線回折) を行った。これらの分析の結果、得られた
25 結晶は、目的物であるイソノナン酸銅と同定した。分析結果を以下に示す。

<分析結果>

・ I R分析：吸収ピーク (cm^{-1})

3 4 3 8、2 9 5 6、2 9 0 2、2 8 6 9、1 5 8 1、1 5 0 8、1 4 1 7、1
3 6 5、1 3 1 9、1 2 4 7、7 5 9、6 7 8、6 6 7

・銅含有量分析：15.92質量%（理論値16.81質量%）

・800℃で加熱後の組成分析組成：CuO

（酸化物超電導厚膜用組成物の調製及び厚膜テープ状酸化物超電導体の成膜）

ネオデカン酸銅4.9gに代えて、得られたイソノナン酸銅8.0gを用いた
5 以外は、実施例1と同様にして、前駆体溶液（組成物3）を得た。

組成物1に代えて、上記組成物3を用いた以外は、実施例1と同様にして、厚膜テープ状酸化物超電導体を作製し、且つ各種特性を測定したところ、実施例1と同様の良好な結果が得られた。

〔実施例4〕

10 （ナフテン酸銅の製造）

3リットルの反応フラスコに、水酸化銅195g及びイソプロパノール625gを仕込み、攪拌しながらナフテン酸981gを加えた。2時間加熱還流させた後、系内を徐々に減圧してイソプロパノール及び水を留去した。その溶液へトルエン860gを加え、不溶物を濾別した。得られた溶液を、再び徐々に減圧して
15 トルエン及び水を留去し、濃縮して粘性液体を得た。濃縮後、窒素を導入しながら系内を常圧に戻し、得られた粘性液体を窒素気流下で取り出し、液体884g（収率83.6%）を得た。得られた液体について、IR分析、銅含有量分析（800℃加熱分解し、酸化銅として秤量）及び加熱後の残留物の組成分析（X線回折）を行った。これらの分析の結果、得られた液体は、目的物であるナフテン酸銅と同定した。分析結果を以下に示す。

<分析結果>

・IR分析：吸収ピーク（ cm^{-1} ）

3436、2925、2867、1704、1589、1540、1456、1417、1376、1305、734、686

25 ・銅含有量分析：7.8質量%

・800℃で加熱後の組成分析：CuO

（酸化物超電導厚膜用組成物の調製及び厚膜テープ状酸化物超電導体の成膜）

ネオデカン酸銅4.9gに代えて、得られたナフテン酸銅9.9gを用いた以外は、実施例1と同様にして、前駆体溶液（組成物4）を得た。

組成物 1 に代えて、上記組成物 4 を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、厚膜テープ状酸化物超電導体を作製し、且つ各種特性を測定したところ、実施例 1 と同様の良好な結果が得られた。

5 産業上の利用の可能性

本発明によれば、MOD法による銅系酸化物超電導厚膜の製造に適した、高速で均一な成膜が可能な酸化物超電導厚膜用組成物、及び該酸化物超電導厚膜用組成物を用いた厚膜テープ状酸化物超電導体を提供することができる。

請求の範囲

1. 炭素原子数 6 以上の分岐飽和脂肪族カルボン酸の銅塩及び／又は炭素原子数 6 以上の脂環族カルボン酸の銅塩を含有することを特徴とする酸化物超電導厚膜用組成物。
- 5
2. トリフルオロ酢酸イットリウム及びトリフルオロ酢酸バリウムを含有することを特徴とする請求項 1 記載の酸化物超電導厚膜用組成物。
- 10
3. 炭素原子数 6 以上の分岐飽和脂肪族カルボン酸のイットリウム塩及び／又は炭素原子数 6 以上の脂環族カルボン酸のイットリウム塩、並びにトリフルオロ酢酸バリウムを含有することを特徴とする請求項 1 記載の酸化物超電導厚膜用組成物。
- 15
4. 炭素原子数 6 以上の分岐飽和脂肪族カルボン酸の銅塩及び／又は炭素原子数 6 以上の脂環族カルボン酸の銅塩が、ネオデカン酸銅、イソノナン酸銅、2-エチルヘキサン酸銅及びナフテン酸銅からなる群から選ばれる 1 種以上であることを特徴とする請求項 1～3 の何れかに記載の酸化物超電導厚膜用組成物。
- 20
5. 沸点 80℃以上の有機溶剤を溶媒として含有することを特徴とする請求項 1～4 の何れかに記載の酸化物超電導厚膜用組成物。
6. 上記有機溶剤が、2-オクタノンであることを特徴とする請求項 5 記載の酸化物超電導厚膜用組成物。
- 25
7. 基板上に、請求項 1～6 の何れかに記載の酸化物超電導厚膜用組成物を塗布した後、仮焼熱処理を施して得られる酸化物超電導前駆体に結晶化熱処理を施して、上記基板上に酸化物超電導厚膜が形成されてなることを特徴とする厚膜テープ状酸化物超電導体。

8. 上記仮焼熱処理における昇温速度が、 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以上であることを特徴とする請求項7記載の厚膜テープ状酸化物超電導体。

9. 上記仮焼熱処理における基板の移動速度と温度勾配との積が、 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以上であることを特徴とする請求項7記載の厚膜テープ状酸化物超電導体。

10. 上記仮焼熱処理が、 250°C 以上において、水蒸気分圧が2.1vol%以下の雰囲気中で行われることを特徴とする請求項7～9の何れかに記載の厚膜テープ状酸化物超電導体。

10

11. 上記酸化物超電導厚膜における最大膜厚部分と最小膜厚部分との厚みの差が、 $1\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項7～10の何れかに記載の厚膜テープ状酸化物超電導体。

15 12. 臨界電流密度の変化量が、 $\pm 0.5\text{MA}/\text{cm}^2$ であることを特徴とする請求項7～11の何れかに記載の厚膜テープ状酸化物超電導体。

20 13. 上記酸化物超電導厚膜が、 $\text{RE}_{1-x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ （ここで、REは、Y、Nd、Sm、Gd、Eu、Yb、Pr及びHoからなる群から選択された少なくとも1種類以上の元素を示し、xは、 $0 \leq x \leq 0.4$ の数を示し、yは、 $6.5 \leq y \leq 7.0$ の数を示す。）からなることを特徴とする請求項7～12の何れかに記載の厚膜テープ状酸化物超電導体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP03/14178

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01B12/06, H01B13/00, C01G3/00, H01L39/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01B12/00-12/16, H01B13/00, C01G3/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 01-157408 A (General Motors Corp.), 20 June, 1989 (20.06.89),	1, 4, 5, 7-9, 11-13
Y	Full text & EP 310245 A2 & EP 310246 A2 & EP 310247 A2 & EP 310248 A2 & US 4918051 A & US 4962088 A	2, 3, 6, 10
X	JP 01-111713 A (Tanaka Kikinzoku Kogyo Kabushiki Kaisha), 28 April, 1989 (28.04.89),	1, 4, 5
Y	Full text (Family: none)	2, 3, 6-13

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
09 March, 2004 (09.03.04)

Date of mailing of the international search report
23 March, 2004 (23.03.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/14178

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2002-075079 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 15 March, 2002 (15.03.02), Claim 26; Par. No. [0080]; examples (Family: none)	1, 4, 7, 13 2, 3, 8-12
Y	JP 2002-203439 A (International Superconductivity Technology Center, Showa Electric Wire & Cable Co., Ltd., Fujikura Ltd.), 19 July, 2002 (19.07.02), Claim 6; Par. No. [0032]; examples & US 2002/76567 A1	2, 3, 8-13